



TITLE:

Environmentally Benign Metal-Catalyzed  
Living Radical  
Polymerization : Polymerization in Water  
and Iron Catalysis( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Nishizawa, Keita

---

CITATION:

Nishizawa, Keita. Environmentally Benign Metal-Catalyzed Living Radical  
Polymerization : Polymerization in Water and Iron Catalysis. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19894>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017-05-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	西澤 啓太
論文題目	Environmentally Benign Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Polymerization in Water and Iron Catalysis (環境調和型金属触媒リビングラジカル重合：水中重合系と高活性鉄触媒の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>「金属触媒を用いたリビングラジカル重合」は、高分子を精密に合成するためのツールとして幅広い分野で用いられている。一方で、この実用的応用が進展するにつれ、環境負荷や持続可能性に配慮した環境調和型重合系の開発に対する要求が高まりつつある。なかでも、環境にやさしい水を溶媒として用いる重合系や、安価で地球上に豊富に存在する鉄を触媒として用いる重合系は環境面だけでなく、バイオ分野への応用の観点からも重要である。しかし、水中特有の副反応や鉄触媒の極性基に対する耐性の低さのために、高活性・高制御性と環境調和を両立した重合系は実現されていない。そこで、本論文では触媒機能に大きな影響を及ぼす金属触媒の配位子を設計することで、これらの実現を目指した。本論文は環境調和型重合法として「水溶性ルテニウム触媒を用いた高活性水中リビング重合」と「鉄触媒を用いた機能性モノマーのリビング重合」に関してまとめたものであり、緒論と本論 2 編 6 章からなっている。</p> <p><b>緒論</b>では、高分子合成分野における環境調和型システムにむけた取り組みについて概説し、特に金属触媒リビングラジカルにおける水を溶媒とする系や鉄触媒重合系の現状と研究背景について述べるとともに、本研究の目的、本論文の構成と概要を述べている。</p> <p><b>第 1 編（第 1 章―第 4 章）</b>では、ルテニウム触媒を水に可溶化できる親水性のホスフィン配位子を設計し、それらをペンタメチルシクロペンタジエニルルテニウム(Cp*Ru)錯体に導入して親水性重合触媒を合成し、それを用いて種々水溶性モノマーの水中制御重合を達成した。</p> <p><b>第 1 章</b>では、親水基としてトリエチレングリコール(TEG)を導入したホスフィン配位子(<b>P-TEG</b>)を設計・合成し、それを前駆体[Cp*Ru(μ<sub>3</sub>-Cl)]<sub>4</sub>と組合せた触媒を用いて水中重合を検討している。本触媒系を用いると、ポリエチレングリコール(PEG)を側鎖に持つ水溶性メタクリレートモノマー PEGMA の重合は非常に高速かつ制御よく進行することを見出した。また、本触媒の高い活性により 0 °C という低温での制御重合やブロック共重合体の合成にも成功している。それに加えて、用いる触媒量を低減しても重合制御が可能であり、本触媒系の高い水中重合活性が示された。</p> <p>しかし、<b>P-TEG</b> は水溶性が十分でなく、高親水性モノマーの重合制御は困難であった。<b>第 2 章</b>では、PEG を有する親水性配位子 <b>P-PEG</b> を新たに設計・合成し、それをルテニウム触媒に導入することで高親水性の重合触媒を開発した。ここで、前述の二価前駆体[Cp*Ru(μ<sub>3</sub>-Cl)]<sub>4</sub>を用いた触媒は一般に重合初期に副反応が起こりやすく、それが水中重合の制御性や再現性低下の原因となっていた。そこで、本章では新たな前駆体として 3 価の(Cp*RuCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を用いることで初期の副反応を抑制し、重合の制御性や再現性が飛躍的に向上した。</p> <p><b>第 3 章</b>では、アルギニンの残基であり、バイオ分野でもよく用いられる塩化グアニジン水溶性置換基として有する配位子 <b>PG+</b>を設計・合成し、それを用いた様々な水溶性モノマーの水中リビング重合を検討した。前駆体(Cp*RuCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>と 2 等量の PG+を混</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西澤 啓太
<p>合して得られた触媒は高い水溶性と水中重合活性を示し、これまでのルテニウム触媒系では制御できなかったイオン性モノマー（MeDMA）を含む、様々モノマーの水中リビング重合を可能にした。また、ホスホルコリンを側鎖に持つ生体膜摸倣モノマー（MPC）の重合も水中で制御よく進行し、本水中重合系は生化学分野への応用も期待できる有用な系であることがわかった。</p> <p>金属触媒を用いたリビングラジカル重合の長年の課題は、（メタ）アクリル酸を脱保護することなく直接重合制御することであった。実際、従来の有機溶媒を用いた重合系ではメタクリル酸の酸性による配位子のプロトン化やカルボキシレートの配位により、触媒が失活してしまう問題があった。第4章では、1－3章で開発した高活性水中重合触媒を用いて、メタクリル酸（MAA）の制御重合を検討している。ここで水中高活性触媒を用いれば、水和によってカルボキシレート配位による触媒毒が抑制され、メタクリル酸の直接重合制御が可能になると考えた。1－3章で開発した各親水性配位子を用いて、水中でMAAとPEGMAの1：1ランダム共重合を行うと、すべての配位子でリビング重合が進行し、特にP-PEGと(Cp*RuCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を組みあせた触媒を用いることで、速やかにモノマーが消費され、よく制御された共重合体の合成に成功した。さらに、この触媒はMAAの単独重合やPEGとのブロック共重合体の合成にも有用であることを見出した。</p> <p>第2編（第5章－第6章）では、従来の鉄触媒の課題であった機能性モノマーの重合制御を目指し、高い機能基耐性を持つ鉄触媒の開発を検討した。特に配位子の電子的・立体的特性を考慮し、鉄触媒中心を極性基から保護する構造を有する配位子を設計した。それにより、これまでほとんど報告例のない鉄触媒による水酸基含有モノマー（HEMAなど）の制御重合を達成している。</p> <p>第5章では、臭化鉄(II)に対して様々なトリフェニルホスフィン誘導体を配位子として導入し、代表的な機能性モノマーであるPEGMAの重合を検討したところ、配位子の電子供与性の増大に従って重合速度が大きくなることを見出した。メトキシ基を3つのパラ位に導入した配位子P(PhOMe)<sub>3</sub>を用いると、従来型のトリフェニルホスフィンを用いた場合と比較して重合活性が飛躍的に向上し、90%以上のモノマー消費率と高い重合制御を実現した。さらに、電子供与性に加えて、鉄触媒中心の保護効果が期待されるPEG鎖を導入したP-PEGを配位子とすると、水酸基に対する耐性が向上し、HEMA、PEGMAと疎水性モノマーとの4元ランダム共重合を達成した。</p> <p>第6章では、Boc基（tert-ブトキシカルボニル基）で保護されたグアニジンとホスフィンの2種の配位点を分子内に持つキレート配位子PGBocを臭化鉄と組み合わせた触媒系により、機能性モノマーの重合を検討している。本触媒系はPEGMAの単独重合やPEGMAとHEMAとの1：1ランダム共重合に高い活性を示し、従来の鉄触媒重合系では困難とされてきたHEMAの単独制御重合に成功した。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、遷移金属触媒を用いたリビングラジカル重合において、環境負荷や持続可能性に配慮した「環境調和型金属触媒リビングラジカル重合」の開発を目指して、特に「水溶性ルテニウム触媒を用いた高活性水中リビング重合」と「鉄触媒を用いた機能性モノマーのリビング重合」についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 新たな親水性ホスフィン配位子を設計・合成し、それを  $\text{Cp}^*\text{Ru}$  錯体前駆体と組み合わせることで水溶性の  $\text{Cp}^*\text{Ru}$  錯体の合成に成功した。合成された錯体は水溶性モノマーの水中リビングラジカル重合に非常に高い活性を示し、高速の制御重合や低温での重合、ブロック共重合体の合成、触媒量低減などが可能となった。
2. これまでよく用いられていた 2 価前駆体  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-Cl})]_4$  に代わり、3 価前駆体  $(\text{Cp}^*\text{RuCl}_2)_n$  を用いることで、水中重合で問題となっていた重合初期の副反応が抑制され、狭い分子量分布と高い末端導入率を有するよく制御された水溶性高分子の水中合成に成功した。
3. 水中重合の知見を活かして、金属触媒重合法の課題であったメタクリル酸 (MAA) の制御重合を水中で検討したところ、前駆体  $(\text{Cp}^*\text{RuCl}_2)_n$  と P-PEG を組み合わせた触媒が MAA と PEGMA の 1:1 共重合に高い活性を示し、MAA の単独重合や PEG とのブロック共重合体の合成にも成功した。
4. 一般に機能基に対する耐性が低く、とくに水酸基含有モノマーの重合が困難であった鉄触媒系において、配位子を設計することで触媒の活性と機能基耐性を向上させ、水酸基含有モノマー HEMA の重合制御を実現した。

以上、本論文は環境にやさしい水を溶媒とした高活性、高汎用性重合系の開発と、安価で地球上に豊富に存在する鉄を触媒として用いた機能性モノマーのリビング重合に関する研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 3 月 28 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。